

Spin ordering in fully frustrated system with the orbital degeneracy

大阪大学 理学部 有森 拓也¹, 宮下 精二

1 モデル

LiNiO₂は、 $S = 1/2$ の AFT-イジング的ハイゼンベルグ模型だと考えられている。しかし、この物質は高温では強磁性として振る舞い、低温では磁気秩序がなくなることが、最近の実験により分かった。このような LiNiO₂の振る舞いは、軌道の縮退によりボンドが強磁性、反強磁性の両方を取り得るためではないかとの指摘を受け、軌道縮退の効果を取り入れたモデルを導入した。

各格子点上に軌道 A, B があり、パラメータ $\sigma = \pm 1$ を用いて A 軌道を $\sigma = 1$ 、B 軌道を $\sigma = -1$ とする。このとき、電子が同じ軌道にいるとき ($\sigma_i\sigma_j = 1$) 反強磁性ボンドに、違う軌道にいるとき強磁性ボンド ($\sigma_i\sigma_j = -1$) になるようにスピン間相互作用を

$$J_{ij} = J(\sigma_i\sigma_j + a) = \begin{cases} J(1+a) > 0 & (\sigma_i\sigma_j = 1, \text{同じ軌道}) \\ J(-1+a) < 0 & (\sigma_i\sigma_j = -1, \text{違う軌道}) \end{cases}$$

とし、ハミルトニアンとして次のものを考えた。A はイジング的異方性である。

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} (a + \sigma_i\sigma_j) [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + A S_i^z S_j^z] \quad (1)$$

このモデルについて、まず古典スピン系としての性質を調べた。このモデルは、2つのボンド配位があり、それぞれ図 1 に示したスピン配位が基底状態をとる。エネルギーの計算により、 $a > 0$ のときは AAA (図 1(a)) が、 $a < 0$ のときは FFA (図 1(b)) が基底状態になり、 $a = 0$ のときには AAA と FFA が縮退する。

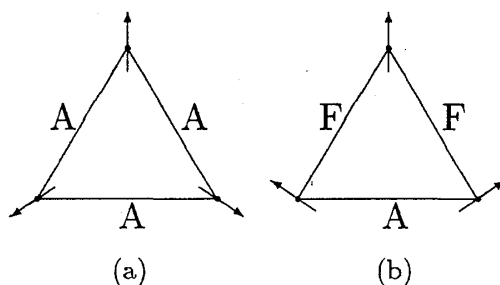


図 1. 2 種類のボンド配位とスピン配位

¹E-mail: arimori@spin.ess.sci.osaka-u.ac.jp

2 古典スピン系の熱力学的性質

このモデルの熱力学的性質を、モンテカルロ法を用いて調べた。図2は、比熱がピークになる温度をパラメータ a に対してプロットしたものである。

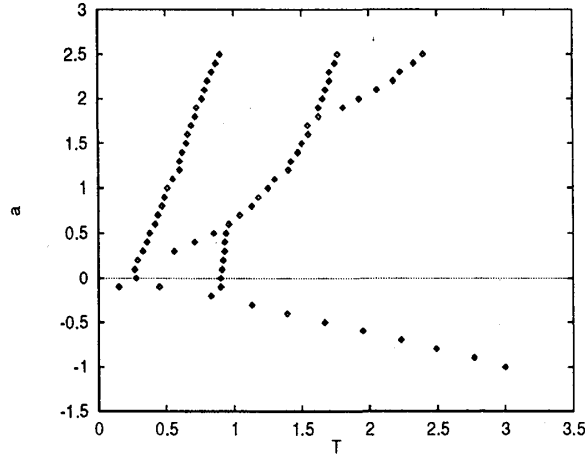


図2. 比熱のピークの a 依存性

ここで見られるように、ある a の値を持つモデルで比熱に3つのピークを持つ場合がある。これは、系が軌道の自由度とスピンの自由度の相乗効果で、多様な秩序化を起こすためである。この多様な秩序化を解析するため、新しい物理量として $\tilde{S} = \sigma S$ を導入した。この \tilde{S} を用いると、ハミルトニアンは次のように2つのスピン系 ($\{S\}$ の系と $\{\tilde{S}\}$ の系) からなることがわかる。

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} (a + \sigma_i \sigma_j) [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + A S_i^z S_j^z] \quad (2)$$

$$= aJ \sum_{\langle i,j \rangle} [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + A S_i^z S_j^z] + J \sum_{\langle i,j \rangle} [\tilde{S}_i^x \tilde{S}_j^x + \tilde{S}_i^y \tilde{S}_j^y + A \tilde{S}_i^z \tilde{S}_j^z] \quad (3)$$

反強磁性イジング的ハイゼンベルグ模型の場合には、 $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$ で逐次相転移を起こす。 T_1 では、スピンの z 成分が秩序化が起こり、 T_2 では、スピンの xy 成分が秩序化が起こる。さらに今のモデルでは、上に述べた \tilde{S} に関する秩序化や軌道自由度自身の秩序化が起こるため、オーダーパラメーターとして、以下のものを考える。ここで A,B,C は3つの副格子であり、 N_s は副格子内の格子点数とする。

$$S_z = \frac{1}{N_s} \sqrt{\left(\sum_{i \in A} S_i^z\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} S_i^z\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} S_i^z\right)^2} \quad (4)$$

$$S_{xy} = \frac{1}{N_s} \sqrt{\left(\sum_{i \in A} S_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} S_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} S_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in A} S_i^y\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} S_i^y\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} S_i^y\right)^2} \quad (5)$$

$$\tilde{S}_z = \frac{1}{N_s} \sqrt{\left(\sum_{i \in A} \tilde{S}_i^z\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} \tilde{S}_i^z\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} \tilde{S}_i^z\right)^2} \quad (6)$$

$$\tilde{S}_{xy} = \frac{1}{N_s} \sqrt{\left(\sum_{i \in A} \tilde{S}_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} \tilde{S}_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} \tilde{S}_i^x\right)^2 + \left(\sum_{i \in A} \tilde{S}_i^y\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} \tilde{S}_i^y\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} \tilde{S}_i^y\right)^2} \quad (7)$$

$$\Sigma = \frac{1}{N_s} \sqrt{\left(\sum_{i \in A} \sigma_i\right)^2 + \left(\sum_{i \in B} \sigma_i\right)^2 + \left(\sum_{i \in C} \sigma_i\right)^2} \quad (8)$$

$a = 0$ の場合には、ハミルトニアンが $J \sum_{\langle i,j \rangle} [\tilde{S}_i^x \tilde{S}_j^x + \tilde{S}_i^y \tilde{S}_j^y + A \tilde{S}_i^z \tilde{S}_j^z]$ となり、 \tilde{S} に関する反強磁性イジング的ハイゼンベルグ模型であり、オーダーパラメータを $\tilde{S}_z, \tilde{S}_{xy}$ として、通常反強磁性模型と同様な秩序化が起こる。

それに対して $0 < a < 1$ の場合には、図3に示すように、 $T_1, T_2, T_3 (T_1 > T_2 > T_3)$ で3回の逐次相転移が起こる。 T_1, T_3 では反強磁性イジング的ハイゼンベルグ模型の場合と同様に、 $\tilde{S}_z, \tilde{S}_{xy}$ の秩序化によりKT転移を起こす。 T_1 以下では、 \tilde{S} の秩序化のため、ハミルトニアンが

$$H \simeq aJ \sum_{\langle i,j \rangle} \{[\tilde{S}_i^x \tilde{S}_j^x + \tilde{S}_i^y \tilde{S}_j^y + A \tilde{S}_i^z \tilde{S}_j^z]\} \sigma_i \sigma_j \quad (9)$$

となる。そのため、 T_2 での軌道の秩序化は、イジング型の転移となる。

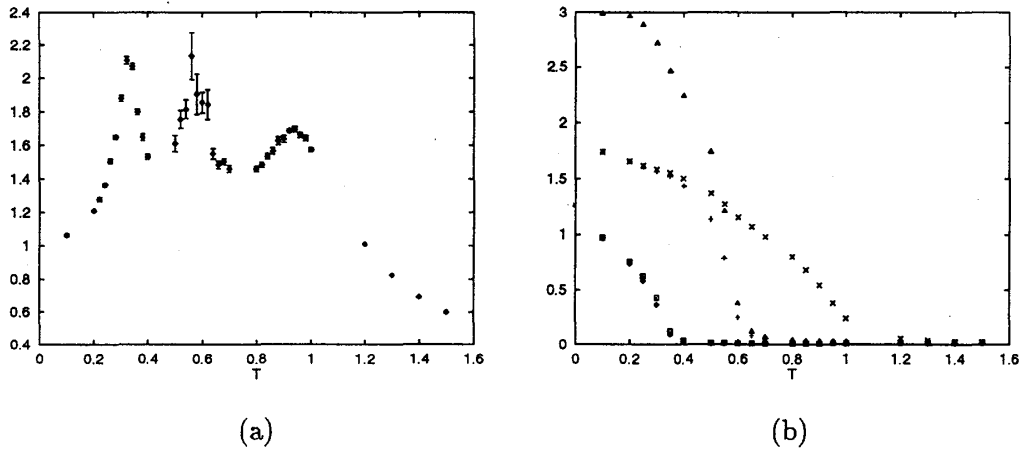


図3. $a=0.3$ のときの比熱とオーダーパラメータ

(a) は $a = 0.3$ のときの比熱。(b) はオーダーパラメータ \tilde{S}_z (x), S_z (+), Σ (Δ), S_{xy} (\diamond), \tilde{S}_{xy} (\square) である。系のサイズは、ともに $L = 24$ である。

$a > 1$ の場合にも、3回の逐次相転移を起こす。ただし、この場合には $\{S\}$ と $\{\tilde{S}\}$ の役割が入れ替わり、オーダーパラメータが異なる。

$a = 1$ の場合には、 $\{S\}$ と $\{\tilde{S}\}$ とがデュアルになるため、 T_1, T_2 で2回の逐次相転移が起こる。 T_1 では S_z, \tilde{S}_z, Σ が同時に秩序化し、 T_2 で \tilde{S}_{xy}, S_{xy} が秩序化する。この T_1 での相転移は非常に興味深い。なぜなら、 a が1より大きい領域では S_z, \tilde{S}_z の順に秩序化し、逆に a が1より小さい領域では \tilde{S}_z, S_z の順になる。そのため、 $a = 1$ では必ず、ある温度でこの2つが同時に秩序化するはずである。このことより、 T_1 での相転移はKT転移とイジング型転移が同時に起こる新しいタイプの相転移になる。

次に $a < 0$ の場合を考える。ここでは基底状態が図 1(b) になるため、 a に関して複雑な変化が起こる。 $|a|$ がある程度以上の大きさの場合、相転移は S_z の秩序化による 1 回だけであり、軌道自由度は秩序化しない。しかし、 $a \simeq -0.1$ では、軌道が秩序化し、3 回の逐次相転移が見られる。

3 一様帯磁率

高温では、一様帯磁率 χ は、平均場近似より $\chi^{-1} \propto T + T_0$ となり、 $T_0 > 0$ なら反強磁性、 $T_0 < 0$ なら強磁性である。今のモデルでは、 $T_0 = 6aAJ$ となり、高温では、 a の値が正の場合は反強磁性として振る舞い、逆に負の場合には強磁性として振る舞う。従って、 LiNiO_2 は $a < 0$ の場合に相当する。

本来、 LiNiO_2 は、 $S = 1/2$ の量子スピン系であり、実験で見られた低温での磁気秩序の消失は、量子効果によるものと考えられる。そこで、軌道自由度を断熱的に取り入れ、量子スピン系での帯磁率の特徴を、少数スピン系で調べた。

図 4 は、一様帯磁率の逆数を温度に対してプロットしたものである。これより、低温では磁気秩序が消失し、実験と非常に良く似た結果が得られた。

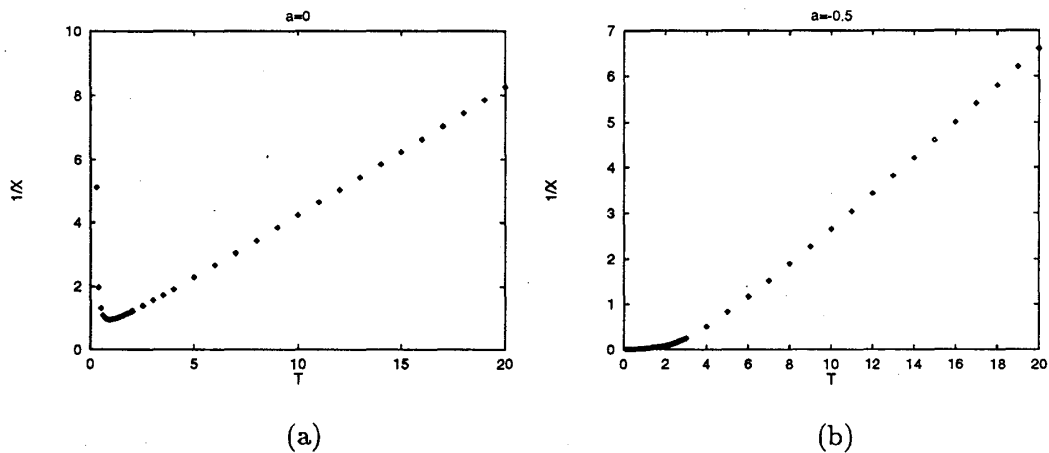


図 4. 帯磁率の逆数 χ^{-1}

(a) は $a = 0$ のときの χ^{-1} 。(b) は $a = -0.5$ のときの χ^{-1} 。サイズは、ともに $N = 12$ 。